

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 G 69/02

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 15 70 609 B 2

⑪

Auslegeschrift 15 70 609

⑫

Aktenzeichen: P 15 70 609 9-44

⑬

Anmeldetag: 29. 9. 65

⑭

Offenlegungstag: 5. 3. 70

⑮

Bekanntmachungstag: 23. 5. 79

③①

Unionspriorität:

②② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von lichtstabilisierten Polyamiden

⑦①

Anmelder:

Rohr AG, 5090 Leverkusen

⑦②

Erfinder:

Istel, Erich, Dr.; Schnegg, Robert, Dr.; 4047 Dormagen

⑤⑤

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften

FR 13 70 874

FR 12 60 346

BE 6 60 970

GB 8 61 354

GB 6 87 036

US 28 87 462

BEST AVAILABLE COPY

DE 15 70 609 B 2

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von lichtstabilisierten – gegebenenfalls mattierten, pigmentierten, gefärbten oder optimal aufgehellten – Polyamiden durch Zusatz von Manganverbindungen und Aminen als Stabilisatoren, dadurch gekennzeichnet,

daß man die Polymerisation bzw. Polykondensation der polyamidbildenden Ausgangsstoffe in Gegenwart von Manganacetat und 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die polyamidbildende Verbindung, N-(Aminopropyl-)morpholin durchführt.

Bekanntlich werden die guten mechanischen Eigenschaften von Polyamidfäden durch Einwirkung von Licht und/oder Hitze rasch herabgesetzt. Durch die Einlagerung von Mattierungs- oder Farbpigmenten wird die Lichtempfindlichkeit der Polyamidfäden zum Teil erheblich gesteigert.

Zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit von Polyamidfäden sind daher zahlreiche Stabilisatoren, die den Polyamiden zugesetzt werden, vorgeschlagen worden. So sollen Zusätze von organischen Verbindungen, wie Phenylphosphinsäuren, Benzimidazolen, Benzoxazolen, Schiffchen Basen, alkylamin-substituierten Cumarin-Verbindungen oder Arylphosphorhalogen-Verbindungen, die Alterungsbeständigkeit der Polyamide steigern.

Auch geringe Zusätze von Schwermetall-Verbindungen, z. B. organischen oder anorganischen Salzen der Metalle Mangan, Zinn, Kupfer, Blei, Nickel, Cer, Chrom, Eisen, Kobalt sowie Kombinationen dieser Metalle, verbessern die Licht- und/oder Hitzebeständigkeit der Polyamide. Bei den gegen Lichtschädigung besonders wirksamen Mangan-Zusätzen soll die Vergilbung der Fäden durch Verwendung bestimmter Mangan-Verbindungen, wie Manganoxalat und Manganhypophosphit (US-PS 28 87 462), Manganphosphat (GB-PS 8 61 354), Manganpolyphosphat, -borat, -silikat oder Manganphenylphosphinat, vermieden werden. Auch Alkali-borate und -boranate, unterphosphorige Säure, Unterphosphorsäure bzw. deren Salze sollen als Alterungsstabilisatoren in Polyamiden wirksam sein.

Vorgeschlagen wurden auch verschiedenartige Kombinationen von Alterungsschutzzusätzen. So soll eine Kombination von vier Komponenten als Licht- und Wärmeschutz-Zusatz bei Polycaprolactam und Polyhexamethyldiaminadipat weit wirksamer sein, als jede Einzelkomponente für sich allein. Diese vier Komponenten gehören folgenden Verbindungsklassen an: Thermostabile Phenole, Salze oder Ester anorganischer Sauerstoff-Säuren des Phosphors, Mangan-Salze und Dicarbonsäuren oder deren Anhydride. Durch den

hohen Dicarbonsäure-Zusatz werden bei der Polykondensationsreaktion überwiegend COOH-Endgruppen an den Polyamidmolekülen gebildet.

Die in der FR-PS 13 70 874 beschriebenen lichtstabilisierten Polyamide enthalten 2-(o-Hydroxyphenyl-)benzotriazole, die durch Carboxyl-, Alkylencarboxyl-, Arylencarboxyl-, Amino-, Alkylenamino- oder Arylenamino-gruppen substituiert sind, und gegebenenfalls auch Manganverbindungen, wie Manganhypophosphit. Gemäß der FR-PS 12 60 346 werden Polyamide mit modifizierten Eigenschaften durch Polykondensation bzw. Polymerisation der polyamidbildenden Ausgangsstoffe unter Zusatz von Phosphorverbindungen, wie Manganhypophosphit, und unter Zusatz von Aminen, wie N-(Aminopropyl-)morpholin, erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß die Lichtbeständigkeit von Polyamiden, die gegebenenfalls mattiert, pigmentiert, gefärbt oder optimal aufgehellt sein können, erheblich verbessert wird, wenn man die Polymerisation bzw. Polykondensation der polyamidbildenden Ausgangsstoffe in Gegenwart von Manganacetat und 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die polyamidbildende Verbindung, N-(Aminopropyl-)morpholin durchführt.

Der optimale Gesamtgehalt an basischen Gruppen im Polyamid kann durch Belichtungsversuche leicht ermittelt werden. Allgemein ist ein Gehalt an basischen Gruppen von 0,03 – 0,3 mÄquivalenten/g Polyamid besonders vorteilhaft. Durch den gesteigerten Gehalt an basischen Gruppen wird in an sich bekannter Weise die Anfärbbarkeit von Polyamidfäden für saure Farbstoffe entsprechend gesteigert.

Beispiel

In einem auf 250°C beheizten Edelstahl-Behälter werden 7,7 kg Caprolactam, 300 g 6-Aminocapronsäure und 90 g gelbe Cadmiumpigmente 11 Stunden drucklos polymerisiert. Die zugesetzten Viskositätsstabilisatoren und Mn-Zusätze sind in der Tabelle zu entnehmen:

| Polymerisat | Viskositäts-Stabilisator | Mangan-Zusatz (als Acetat) |
|-------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Polymerisat 1***) | 31 g Essigsäure | — |
| Polymerisat 2***) | 31 g Essigsäure | 0,006 Gew.-% Mn (auf Polyamid) |
| Polymerisat 3***) | 52 g APM*) | — |
| Polymerisat 4 | 52 g APM*) | 0,006 Gew.-% Mn (auf Polyamid) |

Nach der Polymerisation wird reiner Stickstoff 1 1/2 Stunden durch die Schmelze geleitet. Nach einer anschließenden Standzeit von ca. 2 Stunden werden die Polymerisate über einen evakuierten Spinnkopf zu

Seide mit einem End-Titer von 200/60 den versponnen.

Durch eine Tagesbelichtung unter Glas (Blau-Skala 6 – 7) werden die Fäden sehr unterschiedlich geschädigt:

| Polymerisat | % Verlust | | |
|--------------------------|----------------|--------------|---------------------|
| | Reißfestigkeit | Bruchdehnung | spez. Viskosität**) |
| 1***) Essigsäure ohne Mn | 54 | 67 | 50 |
| 2***) Essigsäure mit Mn | 52 | 64 | 41 |
| 3***) APM*) ohne Mn | 27 | 44 | 31 |
| 4 APM*) mit Mn | 8 | 19 | 8 |

*) N-(Aminopropyl)-morpholin.
 **) 1%ige Lösung in Kresol.
 ***) Vergleichsversuche.

Durch die erfindungsgemäße Kombination (Versuch 4) konnte der photochemische Abbau der gelbgefärbten Fäden auf einen sehr niedrigen Wert herabgesetzt werden.

Vergleichsversuche

Caprolactam wurde 8 Stunden bei 260°C und bei Atmosphärendruck (N₂-Beschleierung) in Gegenwart von 4% 6-Aminocaprinsäure (bezogen auf Gesamtgemisch) unter Zusatz eines Pigments und unter Zusatz

verschiedener Stabilisatoren polymerisiert. Nach Wasserextraktion und Trocknung der Granulate wurden diese mittels eines Spinnextruders zu Filamenten mit dem Endtiter 100 f 25 verarbeitet.

Die Belichtung der Filamente erfolgte im Xenotest-Gerät 450 mit Wendelauf bei 2 abgestuften Belichtungs-temperaturen (Schwarztafeltemp. 40 und 80°C). Die Ergebnisse sind in der anliegenden Tabelle vereinigt und zeigen die technische Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

| Versuch | Zusatz | % Restfestigkeit nach Xenotestbelichtung bei | | |
|----------------------------------|---|--|---------------|------------------------|
| | | 40°C Schwarztafeltemp. | | 80°C Schwarztafeltemp. |
| | | nach 350 Std. | nach 500 Std. | nach 350 Std. |
| a1: erfindungsgemäß | 1,0% gelbes CdS-Pigment 0,3% N-(Aminopropyl)-morpholin 0,0050% Mn als Mn-Acetat | 84 | 80 | 60 |
| a2: analog FR-PS 13 70 874 | 1,0% gelbes CdS-Pigment 0,67% 2(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-benztriazol**) 0,0050% Mn als Mn-hypophosphit 0,56% Stearylamin**) | 60 | 56 | 25 |
| b1: erfindungsgemäß | 1,0% TiO ₂ (Anatas) 0,36% N-(Aminopropyl)-morpholin 0,0050% Mn als Mn-Acetat | 85 | 75 | 69 |
| b2: gemäß GB-PS 8 61 354 | 1,0% TiO ₂ (Anatas) 0,15% Essigsäure****) 0,0050% Mn als Mn-Phosphat | 42 | 32 | < 10 |

**) Äquivalent 0,3% N-(Aminopropyl)-morpholin.
 ****) Äquivalent 0,36% N-(Aminopropyl)-morpholin.

Da die in der FR-PS 13 70 874 genannten, durch Amino- bzw. Carboxylgruppen substituierten 2-(o-Hydroxyphenyl)-benztriazole nicht zur Verfügung standen, wurden an ihrer Stelle das strukturell ähnliche 2(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.butyl-phenyl)-benztriazol als UV-Absorber eingesetzt. Durch Versuche konnte gezeigt werden, daß es auch ohne Einbau in die Polymerkette bei der Polymerisation und beim Spinn-

prozeß nicht wegsublimer ist und somit in den Filamenten seine Wirksamkeit entfalten konnte.

An den Filamenten aus Vergleichsversuch a 2 wurde der Gehalt an UV-Absorber nach Extraktion mit Methanol/Pyridin im Volumenverhältnis 90:10 UV-spektroskopisch bestimmt. Es wurden 0,50 Gew.-% gefunden.